低碳烷烃均相转化研究进展

王长城, 刘烽*, 施章杰*

复旦大学化学系, 上海 200433

*通讯作者, E-mail: liufeng@fudan.edu.cn; zjshi@fudan.edu.cn

收稿日期: 2020-04-30; 接受日期: 2020-05-25; 网络版发表日期: 2020-06-15

国家自然科学基金(编号: 21988101, 21811530004, 21761132027)资助项目

摘要 低碳烷烃广泛存在于天然气和石油伴生气中, 其资源丰富、价格低廉, 有望在未来取代石油成为更加绿色、经济的新型能源和化工原料。但由于C-H键相对惰性和反应选择性差, 低碳烷烃的高效转化一直是化学家们面临的重大挑战。本文从C-H键活化机制出发总结了低碳烷烃在均相催化领域中的研究进展, 包括水和酸性体系及一些特殊溶剂, 通过亲电活化、氧化加成、卡宾插入和自由基活化等多种不同活化机制, 实现了低碳烷烃的高附加值转化。

关键词 低碳烷烃, 均相转化, C-H活化

1 引言

随着可持续发展理念的不断推进, 节能减排逐渐成为人类社会发展中被日益关注的核心内容。与传统的煤炭和石油工业不同, 天然气作为一种优质原料, 在日常生活与基础化工领域均受到广泛关注^[1]。据英国石油公司(BP)于2018年的统计数据, 全球已经探明的天然气储量达到196.9万亿立方米。近年来, 天然气生产量和消耗量总体上保持了稳定的增长趋势, 产量从2009年的2.94万亿立方米增长至2019年的4.11万亿立方米(图1), 预计到2040年, 天然气的年需求量将增加至6万亿立方米以上, 是化石燃料中增长最快的。

然而, 储量丰富的天然气资源并未得到充分利用, 除大量天然气被用作燃料外, 只有少数天然气资源实现了向高附加值化工产品的转化。同样, 石油开采过程中得到的石油伴生气也由于开采地的地理条件限制

等原因而未能转化为有效产能。目前, 对于伴生气处理方法主要是利用火炬燃烧或者冷放空的方式, 这不仅是资源的浪费, 同时也造成了环境污染。

天然气和石油伴生气中的主要成分为一些低碳烷烃(图2), 其中最主要的成分为甲烷。这些低碳烷烃化合物在常温常压下均以气态分子存在, 使得它们的存储和运输成本高昂, 如果将它们作为基础化工原料进行高效转化, 不仅能够将其转化为易于运输的下游产物, 还能够实现低碳烷烃的高附加值转化。

低碳烷烃的化学性质相对惰性, C-H键的键解离能高(图3), 不易被活化。以甲烷为例, 其C-H键的键解离能高达105 kcal/mol。与之相比, 乙烯分子的键解离能减少41 kcal/mol, 由此可见对于甲烷的C-H键活化非常困难。除此之外, 甲烷分子的电离势能为12.6 eV, 最高占据分子轨道(HOMO)的能量也非常低, 达到-14.8 eV, 这些因素导致甲烷无论与亲核试剂或亲电

引用格式: Wang C, Liu F, Shi Z. Homogeneous functionalization of light alkanes. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 756-765, doi: 10.1360/SSC-2020-0060

图 1 2009~2019年全球天然气产量情况(网络版彩图)

Figure 1 Global natural gas production in 2009–2019 (color online).

图 2 天然气的主要成分(网络版彩图)

Figure 2 The main constituent of natural gas (color online).

图 3 低碳烷烃C-H键的均裂能量(kcal/mol) (网络版彩图)

Figure 3 The C-H bond dissociation energy of light alkenes (kcal/mol) (color online).

试剂的反应活性都相对较差. 另一方面, 低碳烷烃的溶解性也是限制其反应的重要因素. 例如, 常见有机溶剂对甲烷的溶解性都很低, 这使得甲烷均相转化更加困难. 相较于低碳烷烃的惰性, 其转化产物中C-H键的活性往往要比甲烷C-H键更高. 因此, 如何提高反应的选择性, 避免产物的过度官能团化也是低碳烷烃转化的挑战性难题.

在过去的几十年里, 使用金属氧化物、碳纳米管等催化剂的多相催化低碳烷烃转化发展较迅速, 为低碳烷烃的高值化提供了大量可行性方案, 实现了烷烃

向醇、酮、羧酸和烯烃等化合物的转化^[2-6], 我国科学家在此领域也做出了重要贡献^[7-11]. 相比较而言, 低碳烷烃均相催化转化研究进展较为缓慢, 但是一些高效的金属催化体系不断被发展, 也为烷烃均相催化提供了新的方法.

目前, 可用于低碳烷烃均相催化反应介质包括水、三氟乙酸、乙酸、硫酸、发烟硫酸、卤代烷烃和乙腈等. 但是, 反应中最为关键的还是如何实现对低碳烷烃C-H键的活化. 本文从均相体系出发, 根据催化剂与甲烷中C-H键活化过程中发生反应的类型不同, 从亲电取代反应、氧化加成反应、卡宾插入和自由基反应四大类概述了低碳烷烃在均相转化方向的发展, 希望能够为读者的相关研究提供参考.

2 低碳烷烃均相转化

2.1 亲电取代活化C-H键

低碳烷烃均相催化反应的研究开始于Shilov等对甲烷转化的探索. 在1972年, Shilov以K₂PtCl₆作为催化剂, 在CH₃COOH水溶液中首次实现了甲烷常压下均相催化制备甲醇. 虽然产物的收率小于1%, 但该研究开创了甲烷均相催化氧化技术的先河, 为过渡金属催化剂以水或酸性水溶液为介质的反应体系的研究奠定了基础.

随后, Shilov课题组^[12-14]进一步探索了该反应催化循环的反应历程, 他们认为反应经历了如下亲电取代的过程(图4), 甲烷的C-H键首先与金属中心配位, 随后被金属离子亲电进攻, 形成关键中间体Mⁿ⁺-CH₃, 从而实现对甲烷的C-H键的活化过程, 经过氧化和还原消除得到目标产物, 同时实现催化循环.

在Shilov体系启发下, 科学家们发现, 在甲烷活化过程中, 中心金属与甲烷配位后形成的高价金属具有一定的氧化性, 能够发生还原消除反应生成目标产物. 基于这种理论, 随后大家利用Pt^[15]、Pd^[16]、Rh^[17]、Au^[18]等不同金属对烷烃活化进行尝试, 希望能够提高甲烷在水相中的转化效率. 目前, Shilov体系也是甲烷均相活化和氧化最重要的一种途径, 但此体系应用于其他低碳烷烃的活化和转化受到的局限较大, 可能主要是由于生成的产物在反应体系中易分解.

利用Shilov体系相同的活化原理, 强酸介质对甲烷的活化和转化非常有利, Periana课题组在此领域做

图4 铂基配合物甲烷活化催化机理^[12] (网络版彩图)

Figure 4 Oxidation of CH₄ to methanol using platinum catalyst ^[12] (color online).

出了杰出的贡献. 针对水溶液或酸性水溶液中对铂、金和钯等催化剂的大量使用, Periana使用发烟硫酸为氧化剂, 避免了Pt^{IV}大量消耗, 该方法不仅节约了成本, 还提高了甲烷的转化效率. 1993年, Periana课题组^[19]以HgSO₄为催化剂, H₂SO₄为氧化剂, H₂SO₄同时也在体系中扮演溶剂的角色, 在相对温和的条件下, 实现了甲烷到硫酸氢甲酯的转化. 虽然HgSO₄反应活性较好, 但是其本身有剧毒, 对环境危害极大. 随后, 他们继续探索其他过渡金属在烷烃转化中的应用, 并于1998年设计改进了Shilov体系中的铂催化剂^[20], 他们在金属上引入有机配体, 有效提高铂催化剂的稳定性和溶解性. 反应起催化作用的Pt^{II}可以被发烟硫酸氧化为Pt^{IV}, Pt^{IV}也可以作为氧化剂自身被还原为Pt^{II}, 避免了Pt^{II}快速失活从而提高了甲烷的转化效率(图5). 该反应解决了HgSO₄带来的污染问题, 但由于(bpy)PtCl₂成本高昂、自身稳定性差等缺点也不利于反应体系的工业化. 为此, Periana课题组于2003年^[21]和2004年^[22]分别使用金属Pd和Au实现了甲烷到乙酸和甲醇的转化. 反应也可以通过亲电取代的循环机理, 通过关键中间体Mⁿ⁺-CH₃, 实现烷烃选择性转化. 除以上的过渡金属外, 他们发现一些主族金属阳离子同样可以通过亲电取代的形式活化低碳烷烃. 2014年, 他们报道了Tl(TFA)₃和Pb(TFA)₄参与的甲烷转化为三氟乙酸甲酯的反应, 产率可以达到70%以上. 值得注意的是, 该反应条件对于乙烷和丙烷同样适用, 均可以以较高的产率得到酯化产物^[23]. 同年, 他们在硫酸体系下, 使用金属铂为催化剂, 实现了乙烷的选择性转化^[24]. 与相同

图5 铂催化甲烷转化^[20] (网络版彩图)

Figure 5 Pt catalyzed CH₄ functionalization ^[20] (color online).

条件下甲烷的转化相比, 乙烷的反应速率要远远大于甲烷. 通过计算表明, 甲烷和乙烷经历了两种不同的转化途径, 乙烷可以通过β-H消除生成乙烯, 进一步与硫酸反应生成酯化产物, 反应历程如图6所示.

Periana以浓硫酸等强酸和发烟硫酸为介质的反应体系的研究结果成为研究热点, 许多科学家也在这一体系下完成了显著的突破. 2013年, Schüth课题组^[25-27]对反应条件中催化剂的种类和浓度以及烷烃浓度对反应的影响进行了研究, 他们发现以K₂PtCl₄为催化剂, 在20%的发烟硫酸中可以将反应的TOF提高至25000 h⁻¹. 如果使用催化剂固载技术, 可以大大提高铂催化剂的回收率, 降低反应成本. 然而, 和酸溶液中反应体系类似, 此类转化很难推广到其他低碳烷烃.

此外, 为了避免在此体系中浓硫酸的使用, 三氟乙酸作为一种优良的溶剂也被应用到低碳烷烃的均相催化中. 早在1987年, Sen课题组^[28]在三氟乙酸水溶液中, 以醋酸钯为催化剂, 完成了甲烷向三氟乙酸甲酯的转化. 此后, Fujiwara课题组^[29]和Pombeiro课题组^[30]在K₂S₂O₈体系下, 使用钒催化剂, 以三氟乙酸为溶剂, 可以将甲烷转化为乙酸. 2006年, 包信和课题组^[31]在此领域取得了重要进展, 设计了类似甲烷生物氧化过程的新途径, 在三氟乙酸体系中对钯催化剂的性能进行了考察, 利用Pd⁰/Pd^{II}-苯醌/氢醌-NO/NO₂/O₂的三重氧化还原接力, 以氧气为氧化剂, 实现了甲烷的高效转

图 6 铂催化乙烷转化催化循环^[24] (网络版彩图)Figure 6 Catalytic cycle for Pt catalyzed C₂H₆ functionalization ^[24] (color online). 图 7 三重氧化还原接力甲烷氧化反应^[31] (网络版彩图)Figure 7 Combined redox couples for catalytic oxidation of methane ^[31] (color online).

化(图7), 其TOF可以达到 $1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. 他们预计, 如果使用一种比钯更加活泼的催化剂, 反应效率还可以继续提高. 2013年, 元炯亮课题组^[32]就使用全氟辛烷增加甲烷和氧气在体系中的溶解度, 利用 K_2PdCl_4 /钼磷酸/ O_2 的组合, 将甲烷的转化率提高至10.85%.

Tilley课题组^[33,34]同样在烷烃转化领域做出了杰出贡献. 他们在环己烷中, 利用环戊二烯基配位的钪催化剂实现了甲烷的脱氢硅烷化, 但是该反应速率很慢 ($\text{TOF} = 8.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). 在机理研究中他们发现, 反应可能经历了关键的 $\text{Sc}^{\text{III}}\text{-CH}_3$ 中间体, 机理如图8所示.

2009年, Sanford课题组^[35-37]通过烷烃C-C键偶联

图 8 钪催化甲烷的脱氢硅烷化反应^[34] (网络版彩图)Figure 8 Dehydrogenative silylation catalytic cycles for scandium catalyzed CH₄ functionalization ^[34] (color online).

反应, 实现了甲烷向乙烷的转化. 实验表明, 通过 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、硝酸铈铵等氧化剂氧化 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-CH}_3$ 中间体, 随后溶剂丙酮可以参与配位, 经过转金属化得到 $\text{CH}_3\text{-Pd}^{\text{IV}}\text{-CH}_3$ 中间体, 再经过还原消除得到乙烷(图9). 以高价碘化合物等为氧化剂时, $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-CH}_3$ 中间体更倾向于直接还原消除生成乙酸甲酯或三氟乙酸甲酯等产物.

图9 钯催化下乙烷制备^[36] (网络版彩图)

Figure 9 Formation of ethane from Pd-catalytic cycle^[36] (color online).

2.2 氧化加成活化C-H键

某些低价金属与烷烃C-H键发生反应时, 底物分子中的C-H键断裂并同时加成到过渡金属中心上去, 过渡金属从配位不饱和的络合物配位数增加2, 反应过程中金属被氧化价态升高, 所以称之为氧化加成(或氧化插入). 在该过程中, 金属络合物首先进攻烷烃C-H键, 形成 $R-M^{n+2}-H$ 络合物, 实现对烷烃碳氢键的活化(图10). 1994年, Sen课题组^[38]报道了甲烷与一氧化碳在水相中经羰基化合成醋酸的方法. 他们使用 $RhCl_3$ 为催化剂, 在95℃反应420 h之后检测反应的TON为27.6. 同时, 反应中生成少量的甲酸. 该方法为低碳烷烃的羰基化构建新的C-C键提供了新的方法, 但是反应的选择性和效率仍需提高.

硼酸酯是一类应用非常重要的合成砌块, 可以用来构建复杂化合物. 如果能够将低碳烷烃通过C-H键活化构建C-B键, 无疑会为低碳烷烃的转化和应用提供更多选择. 在Hartwig等^[39-41]发展的烷烃直接硼化反

图10 烷烃活化氧化加成模式

Figure 10 Oxidation addition model of alkane.

图11 烷烃硼化反应催化循环^[43] (网络版彩图)

Figure 11 Catalytic cycle for borylation of alkenes^[43] (color online).

应的基础上, Sanford课题组^[42]和Mindiola课题组^[43]于2016年几乎同时报道了低碳烷烃的硼化反应. 他们以环己烷为溶剂, 利用联硼酸频那醇酯(B_2pin_2), 尝试不同的铱或铑催化剂, 完成了甲烷和乙烷向甲基硼化物或亚甲基二硼化合物的转化. 以 B_2pin_2 一半的硼片段用量为产物收率基准, 可以得到较好的气相产率. 通过计算和实验验证, 他们推测反应可能经过催化剂的配体交换, 随后与甲烷氧化加成, 进而还原消除得到目标产物 CH_3Bpin (图11). 但是, 此过程的C-H活化的过程也可能是通过s-键复分解的方式进行^[44].

2.3 卡宾插入活化C-H键

卡宾是一类寿命较短的活泼中间体, 可以与过渡金属配位, 形成较为稳定的中间体用于有机合成. 在低碳烷烃的转化中, 通过C-H键与卡宾的插入反应, 可以高效地实现烷烃转化.

2011年, Perez课题组^[45]在超临界二氧化碳体系中, 使用卡宾插入的方式实现了更加惰性的甲烷C-H键的

活化. 以超临界二氧化碳为溶剂, 不仅能够溶解催化剂, 还可以提高甲烷的溶解度. 此外, 使用利用多氟取代的大位阻配体大大提高了银催化剂在溶剂中的溶解度, 同时也提高了银催化剂的亲电能力, 使反应活性增强. 最终在40℃条件下, 丙酸乙酯的产率可以达到19%, 催化剂的TON为478. 在此条件下, 乙烷同样可以完成转化制备丁酸乙酯.

随后, 他们对催化剂结构进行改造, 使其催化活性更高. 除甲烷外, 对于乙烷、丙烷、丁烷和异丁烷同样具有很好的催化效果(图12)^[46]. 通过降低催化剂当量和底物浓度, 控制二氧化碳的分压比例, 可以有效地抑制重氮化物自身偶联的产物^[47]. 如果将银换成更为廉价的铜催化剂, 低碳烷烃均可以实现转化^[48]. 其中丁烷转化为戊酸乙酯的产率可以达到53%. 通过对催化剂结构的理性设计, Davies等还实现了直链烷烃的不同位置C-H对卡宾插入的区域选择性和立体选择性控制.

2.4 自由基取代活化C-H键

除此以上模式外, 自由基取代也是烷烃活化的常用方式. 在光、热或引发剂作用下, 烷烃可发生C-H键的均裂产生自由基, 从而发生自由基反应. 经典的甲烷氯化反应就可以通过光照或加热与氯自由基实现烷烃的卤化. 1985年, Olah等^[49]在相对温和的条件下分别使用氯和溴的自由基将甲烷中的C-H键活化制备卤代甲烷, 然后再通过水解转化为含氧化合物. 2006年, Lorkovic课题组^[50]在525℃下进行了甲烷的溴化反应, 此时CH₄的转化率为73.5%, 选择性可以达到69.5%.

图12 低碳烷烃卡宾插入实现烷基化反应^[46] (网络版彩图)
Figure 12 Carbene insertion mechanism for alkylation of light alkenes^[46] (color online).

Ding等^[51,52]也在甲烷自由基溴化领域做出了大量研究, 他们利用流动化学装置实现了CH₄向CH₃Br的转化. 如果在反应体系中加入少量的I₂ (I₂/Br₂=1/9)可以明显提高CH₄的转化率和CH₃Br的选择性.

在SO₃和发烟硫酸体系中, 通过自由基引发剂, 同样可以实现烷烃活化. 利用自由基活化的方式, Sen课题^[53]组于1992年报道了甲烷的羰基化反应, 利用K₂S₂O₈为自由基前体, 在105~115℃条件下反应10~16 h, 成功将甲烷和一氧化碳转化为乙酸, 产率可达到48.6%. 同时, 乙烷也可以实现相应转化. 随后, Sen课题组^[54]又在该体系下完成了烷烃的磺化反应. 以Ce(SO₄)₂为催化剂, 完成了甲烷和乙烷的磺化反应. 同样在Ce(SO₄)₂催化下, Bell课题组^[55]和Shaabani课题组^[56]分别对磺化反应的条件进行了细致的考察, 他们发现, 体系中氧气的含量对反应的选择性和产物产率都有影响. 2007年, 王野课题组^[57]利用OsCl₃和H₂O₂, 通过自由基方式实现了烷烃氧化, 可以得到相应的醇、醛或酮的混合物. 在催化机理的研究中, 紫外光谱实验证据表明, Os^{IV}可能是催化反应的活性物种, 诱导产生活性自由基中间体.

随着低碳烷烃均相催化的不断发展, 近期一些新的催化体系相继出现, 为烷烃的高效转化提供了新的方案. 通过不同溶剂的选择, 可以提高烷烃的溶解度或反应的选择性, 同时一些溶剂也可以与催化剂配位, 促进对烷烃的催化转化.

近年来, 光催化烷烃的自由基活化取得新的进展. 2018年, Ohkubo课题组^[58]以全氟取代的正己烷和水为溶剂, 提高了烷烃在有机相中的溶解度, 实现了以甲烷和乙烷氧化制备相应醇和酸的方法. 该方法以NaClO₂为引发剂, 氧气为氧化剂, 通过氯自由基实现对烷烃C-H键的活化. 利用底物和产物在有机相和水相中的溶解度不同, 避免了产物的过度氧化. 在反应机理中(图13), 作者认为甲基自由基与单线态氧气反应生成过氧自由基, 随后双分子过氧自由基反应得到关键的甲氧自由基, 高活性的甲氧自由基可以夺取甲烷中的氢生成甲醇, 但是经过理论计算证明甲氧自由基更倾向于快速重排成为更加稳定的碳中心自由基, 随后与氧气反应进而氧化为产物酸, 所以最终产物中酸的比例要大于醇(6:1).

乙腈常常在光催化反应中作为有效溶剂, 尤其是在烷烃光催化反应中. 2000年, Shul'pin课题组^[59]利用

图 13 光催化甲烷碳氢键氧化^[58] (网络版彩图)

Figure 13 Light-driven C–H oxygenation of methane [58] (color online).

OsCl_3 和 H_2O_2 ，在少量吡啶存在下，通过自由基的方式实现了低碳烷烃转化。在此条件下烷烃可以被氧化为相应的醇、醛或酮的混合物。当底物为甲烷时，在 80°C 下反应1.5 h，可以得到主要产物甲醇，此时仅有少量的甲醛。

最近,左智伟课题组^[60]同样在乙腈溶剂中,利用光促配体到金属的电子转移跃迁模式,实现了低碳烷烃C-H键活化构建C-C/C-N键(图14)。该反应以廉价的稀土金属铈盐为催化剂,利用醇为氢转移试剂,通过烷氧自由基活化烷烃C-H键,完成了低碳烷烃的胺化、烷基化和芳基化。以偶氮试剂为自由基捕获试剂,甲烷胺化反应的TON可以达到2900,如果利用流动化

学装置对反应进行放大实验, 甲烷胺化反应可以达到 0.6 mmol/d. 此外, 与甲烷相比, 其他烷烃的反应速率更快(乙烷: 2.0 mmol/h, 丙烷: 1.7 mmol/h 和丁烷: 1.3 mmol/h). 该方法也为光催化烷烃转化的工业生产提供了新的可行性方案.

3 总结与展望

天然气与伴生气中蕴含的低碳烷烃一直以来都是工业生产的廉价原料,其低碳属性和丰富的储量有望在未来替代石油成为新型的清洁能源。但由于分子的惰性和转化的选择性差,在一定程度上阻碍了低碳烷

图 14 低碳烷烃选择性转化^[60] (网络版彩图)

Figure 14 Selective functionalization of light alkenes [60] (color online).

烃转化的发展. 多年来, 化学家们在烷烃碳氢键, 尤其是低碳烷烃碳氢键活化领域不断探索, 尝试利用它们为原料生产应用更加广泛的化工原料、新型材料甚至是药物分子. 然而, 由于转化方法依然面临许多问题, 比如催化剂成本高、转化效率低、反应中的高温和高压等, 所以发展低成本、高效、绿色的烷烃转化方式仍然是科学家们面临的挑战. 同时, 利用更加廉价的催化剂提高烷烃转化的选择性, 在更加温和的条件下实现低碳烷烃的高效转化, 从而改善高能耗的烷烃转化方式成为亟需解决的问题. 在过去的几十年里, 低碳烷烃均相催化领域不断发展, 许多新型催化剂和催化体系不断出现, 实现了低碳烷烃C-H键活化构建不同的C-B、C-C、C-N、C-O及C-X键, 为低碳烷烃硼

化、烷基化、芳基化、胺化和氧化提供了理论基础和可行方案.

近年来, 随着绿色化学的发展, 新型的光催化、电催化等清洁高效的催化模式引起越来越多化学家的关注. 与传统的金属催化相比, 借助光催化或电催化模式, 通过电子转移或质子转移的方式, 实现关键分子的选择性活化, 利用高活性的自由基中间体, 在温和条件下实现惰性碳氢键的活化与转化, 越来越多地引起科学家的关注. 同时, 利用手性配体能否直接控制自由基反应中的立体选择性, 实现低碳烷烃转化中立体选择性转化也值得探索. 相信在未来会有更多的绿色、高效的低碳烷烃转化模式, 为低碳烷烃均相体系中大规模转化开辟新的篇章.

参考文献

- Pacala S, Socolow R. *Science*, 2004, 305: 968–972
- Grant JT, Venegas JM, McDermott WP, Hermans I. *Chem Rev*, 2018, 118: 2769–2815
- Liu CC, Janmanchi D, Wen DR, Oung JN, Mou CY, Yu SSF, Chan SI. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 5431–5440
- Schwach P, Pan X, Bao X. *Chem Rev*, 2017, 117: 8497–8520
- Sun M, Zhang J, Putaj P, Caps V, Lefebvre F, Pelletier J, Basset JM. *Chem Rev*, 2014, 114: 981–1019
- Wang VCC, Maji S, Chen PPY, Lee HK, Yu SSF, Chan SI. *Chem Rev*, 2017, 117: 8574–8621
- Guo X, Fang G, Li G, Ma H, Fan H, Yu L, Ma C, Wu X, Deng D, Wei M, Tan D, Si R, Zhang S, Li J, Sun L, Tang Z, Pan X, Bao X. *Science*, 2014, 344: 616–619
- Cui X, Li H, Wang Y, Hu Y, Hua L, Li H, Han X, Liu Q, Yang F, He L, Chen X, Li Q, Xiao J, Deng D, Bao X. *Chem*, 2018, 4: 1902–1910
- Ding XL, Wu XN, Zhao YX, He SG. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 382–390
- Xu J, Zheng A, Wang X, Qi G, Su J, Du J, Gan Z, Wu J, Wang W, Deng F. *Chem Sci*, 2012, 3: 2932–2940
- Jiang H, Wang L, Cui W, Xu Y. *Catal Lett*, 1999, 57: 95–102
- Shilov AE, Shteinman AA. *Coord Chem Rev*, 1977, 24: 97–143
- Gunsalus NJ, Koppaka A, Park SH, Bischof SM, Hashiguchi BG, Periana RA. *Chem Rev*, 2017, 117: 8521–8573
- Shilov AE, Shul'pin GB. *Chem Rev*, 1997, 97: 2879–2932
- Horvath IT, Cook RA, Millar JM, Kiss G. *Organometallics*, 1993, 12: 8–10
- Ab Rahim MH, Forde MM, Hammond C, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Hutchings GJ. *Top Catal*, 2013, 56: 1843–1857
- Lin M, Hogan TE, Sen A. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 4574–4580
- Ab Rahim MH, Forde MM, Jenkins RL, Hammond C, He Q, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Murphy DM, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1280–1284
- Periana RA, Taube DJ, Evitt ER, Löffler DG, Wentreck PR, Voss G, Masuda T. *Science*, 1993, 259: 340–343
- Periana RA, Taube DJ, Gamble S, Taube H, Satoh T, Fujii H. *Science*, 1998, 280: 560–564
- Periana RA, Mironov O, Taube D, Bhalla G, Jones C. *Science*, 2003, 301: 814–818
- Jones C, Taube D, Ziatdinov VR, Periana RA, Nielsen RJ, Oxgaard J, Goddard WA. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4626–4629
- Hashiguchi BG, Konnick MM, Bischof SM, Gustafson SJ, Devarajan D, Gunsalus N, Ess DH, Periana RA. *Science*, 2014, 343: 1232–1237
- Konnick MM, Bischof SM, Yousufuddin M, Hashiguchi BG, Ess DH, Periana RA. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10085–10094
- Soorholtz M, White RJ, Zimmermann T, Titirici MM, Antonietti M, Palkovits R, Schüth F. *Chem Commun*, 2013, 49: 240–242

- 26 Zimmermann T, Bilke M, Soorholtz M, Schüth F. *ACS Catal*, 2018, 8: 9262–9268
- 27 Zimmermann T, Soorholtz M, Bilke M, Schüth F. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12395–12400
- 28 Gretz E, Oliver TF, Sen A. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 8109–8111
- 29 Taniguchi Y, Hayashida T, Shibasaki H, Piao D, Kitamura T, Yamaji T, Fujiwara Y. *Org Lett*, 1999, 1: 557–560
- 30 Kirillova MV, Kuznetsov ML, Reis PM, da Silva JAL, Fraústo da Silva JJR, Pombeiro AJL. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10531–10545
- 31 An Z, Pan X, Liu X, Han X, Bao X. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16028–16029
- 32 Yuan J, Liu L, Wang L, Hao C. *Catal Lett*, 2013, 143: 126–129
- 33 Sadow AD, Tilley TD. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 803–805
- 34 Sadow AD, Tilley TD. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 643–656
- 35 Lanci MP, Remy MS, Kaminsky W, Mayer JM, Sanford MS. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15618–15620
- 36 Lotz MD, Remy MS, Lao DB, Ariafard A, Yates BF, Canty AJ, Mayer JM, Sanford MS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8237–8242
- 37 Remy MS, Cundari TR, Sanford MS. *Organometallics*, 2010, 29: 1522–1525
- 38 Lin M, Sen A. *Nature*, 1994, 368: 613–615
- 39 Chen H, Hartwig JF. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 3391–3393
- 40 Mkhali IAI, Barnard JH, Marder TB, Murphy JM, Hartwig JF. *Chem Rev*, 2010, 110: 890–931
- 41 Hartwig JF. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 864–873
- 42 Cook AK, Schimler SD, Matzger AJ, Sanford MS. *Science*, 2016, 351: 1421–1424
- 43 Smith KT, Berritt S, Gonzalez-Moreiras M, Ahn S, Smith MR, Baik MH, Mindiola DJ. *Science*, 2016, 351: 1424–1427
- 44 Jia X, Qin C, Friedberger T, Guan Z, Huang Z. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501591
- 45 Caballero A, Despagne-Ayoub E, Mar Diaz-Requejo M, Diaz-Rodriguez A, Gonzalez-Nunez ME, Mello R, Munoz BK, Ojo WS, Asensio G, Etienne M, Perez PJ. *Science*, 2011, 332: 835–838
- 46 Fuentes M^Á, Olmos A, Muñoz BK, Jacob K, González-Núñez ME, Mello R, Asensio G, Caballero A, Etienne M, Pérez PJ. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11013–11018
- 47 Olmos A, Gava R, Noverges B, Bellezza D, Jacob K, Besora M, Sameera WMC, Etienne M, Maseras F, Asensio G, Caballero A, Pérez PJ. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 13848–13852
- 48 Gava R, Olmos A, Noverges B, Varea T, Álvarez E, Belderrain TR, Caballero A, Asensio G, Pérez PJ. *ACS Catal*, 2015, 5: 3726–3730
- 49 Olah GA, Gupta B, Felberg JD, Ip WM, Husain A, Karpeles R, Lammertsma K, Melhotra AK, Trivedi NJ. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 7097–7105
- 50 Lorkovic IM, Sun S, Gadewar S, Breed A, Macala GS, Sardar A, Cross SE, Sherman JH, Stucky GD, Ford PC. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 8695–8700
- 51 Ding K, Zhang A, Stucky GD. *ACS Catal*, 2012, 2: 1049–1056
- 52 Ding K, Metiu H, Stucky GD. *ACS Catal*, 2013, 3: 474–477
- 53 Lin M, Sen A. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 892–893
- 54 Sen A, Benvenuto MA, Lin M, Hutson AC, Basicke N. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 998–1003
- 55 Mukhopadhyay S, Bell A. *Adv Synthesis Catal*, 2004, 346: 913–916
- 56 Shaabani A, Ghadiri R. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 7685–7686
- 57 Yuan Q, Deng W, Zhang Q, Wang Y. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 1199–1209
- 58 Ohkubo K, Hirose K. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2259
- 59 Shul'pin GB, Süß-Fink G, Shul'pina LS. *Chem Commun*, 2000, 1131–1132
- 60 Hu A, Guo JJ, Pan H, Zuo Z. *Science*, 2018, 361: 668–672

Homogeneous functionalization of light alkanes

Changcheng Wang, Feng Liu^{*}, Zhangjie Shi^{*}

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Corresponding authors (email: liufeng@fudan.edu.cn; zjshi@fudan.edu.cn)*

Abstract: Light alkanes are the most abundantly available carbon-based feedstocks on earth and as major constituents of natural gas and oil-associated gas. Compared with oil, natural gas is considered a greener fuel and promising alternative for energy and chemical production. However, the grand challenge in the chemistry of light alkanes utilization is the development of an efficient method for the selective activation C–H bond. The transportation issue comes from the low boiling point. On the other hand, these unactivated molecules are hard to be activated under mild conditions because of their high bond dissociation energy and low acidity. Moreover, the functionalized products, such as ethylene or methanol, have higher reactivity than light alkanes. Due to these challenges, it is vital that develop efficient processes to achieve value-added convert under economic and green reaction conditions. In this review, we summarized the recent progress in the field of homogeneous functionalizations of light alkanes and was subtitled to four different aspects according to the mechanism, including electrophilic substitution, oxidative addition, carbene insertion, and free radical substitution. However, developing a new, lower temperature, economic, and green direct light alkanes conversion process is still needed to address.

Keywords: homogeneous functionalization, light alkanes, C–H activation

doi: [10.1360/SSC-2020-0060](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0060)